

18.01.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 8 月 3 日
Date of Application:

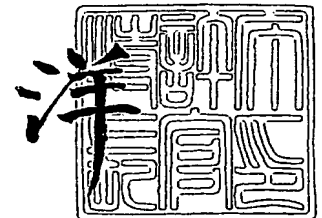
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 2 6 4 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 2 6 4 8 5]

出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 4 0 1 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 2033750225
【提出日】 平成16年 8月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 宮内 伸二
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 上田 哲也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 原田 照丸
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

原料と水とから改質ガスを生成する改質部と、前記改質部に水を供給する水供給部と、前記改質部に原料を供給する原料供給部と、前記改質部を加熱する加熱部と、前記加熱部の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、前記改質ガス中の一酸化炭素と水とをシフト反応させる変成部と、前記変成部からのガス中の一酸化炭素を酸素で選択酸化する浄化部と、制御手段とを備え、前記制御手段は、前記変成部がシフト反応温度域に達してから浄化部が選択酸化反応温度域に達するまでの所定の時間帯において、前記燃焼検知部から入力された燃焼状態検知信号が、失火レベルになる頻度が所定値以上の場合に、前記変成部または浄化部の水分を減少させるよう制御することを特徴とする水素生成装置。

【請求項 2】

制御手段は、変成部または浄化部のそれぞれに対して予め設定された触媒反応設定温度を越えるまで、前記原料供給部からの原料供給量および前記水供給部からの水供給量を、改質部において炭素析出しない量まで低減させることを特徴とする、

請求項 1 記載の水素生成装置。

【請求項 3】

変成部および浄化部のそれぞれが、水を排出する水排出部を備え、制御手段は、前記変成部がシフト反応温度域に達してから浄化部が選択酸化反応温度域に達するまでの所定の時間帯において、前記燃焼検知部から入力された燃焼状態検知信号が、失火レベルになる頻度が所定値以上の場合に、前記水排出部から前記変成部または浄化部内部の水の排出を前記燃料電池の停止中に行うよう制御することを特徴とする、

請求項 1 記載の水素生成装置。

【請求項 4】

変成部および浄化部のそれぞれに対して空気を供給する空気供給手段を備え、前記制御手段は、前記変成部がシフト反応温度域に達してから浄化部が選択酸化反応温度域に達するまでの所定の時間帯において、燃焼検知部から入力された燃焼状態検知信号が、失火レベルになる頻度が所定値以上の場合に、前記変成部または浄化部に前記空気供給手段から空気供給を前記燃料電池の停止中に行うよう制御することを特徴とする、

請求項 1 記載の水素生成装置。

【請求項 5】

変成部および浄化部のそれぞれに加熱手段を備え、前記制御手段は、前記変成部がシフト反応温度域に達してから浄化部が選択酸化反応温度域に達するまでの所定の時間帯において、燃焼検知部から入力された燃焼状態検知信号が、失火レベルになる頻度が所定値以上の場合に、前記加熱手段により変成部または浄化部の加熱を行うよう制御することを特徴とする、

請求項 1 記載の水素生成装置。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の水素生成装置と、前記水素生成装置から供給される水素及び酸化剤を用いて発電する燃料電池とを備える燃料電池システム。

【請求項 7】

原料と水とから改質ガスを生成する改質部と、前記改質部に水を供給する水供給部と、前記改質部に原料を供給する原料供給部と、前記改質部を加熱する加熱部と、前記改質ガス中の一酸化炭素と水とをシフト反応させる変成部と、前記変成部からのガス中の一酸化炭素を酸素で選択酸化する浄化部とを備え、変成部温度が反応温度域に達してから浄化部温度が反応温度域に達するまでの所定の時間帯において、前記加熱部の燃焼状態が、失火レベルになる頻度が所定値以上の場合に、変成部または浄化部の過剰水を除去させることを特徴とする水素生成装置の運転方法。

【請求項 8】

原料と水とから改質ガスを生成する改質部と、前記改質部に水を供給する水供給部と、前記改質部に原料を供給する原料供給部と、前記改質部を加熱する加熱部と、前記改質ガス

中の一酸化炭素と水とをシフト反応させる変成部と、前記変成部からのガス中の一酸化炭素を酸素で選択酸化する浄化部と、前記浄化部から供給される水素及び酸化剤を用いて発電する燃料電池とを備え、変成部が反応温度域に達してから浄化部が反応温度域に達するまでの所定の時間帯において、前記加熱部の燃焼状態が、失火レベルになる頻度が所定値以上の場合に、変成部または浄化部の水分を除去させることを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素生成装置及びそれを備えた燃料電池システムとその運転方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも水蒸気改質反応により水素を含む改質ガスを生成する改質器及び前記改質ガス中の一酸化炭素をシフト反応により低減する変成器を含む水素生成装置と、これを備える燃料電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来の燃料電池システムの水素供給源としての水素生成装置中の改質部、変成部、および浄化部には、それぞれ触媒が用いられるが、この場合に、水蒸気改質のための改質部に水分を供給し、改質部から排出されるガスを水蒸気露点以上の温度にするため、変成触媒体を加熱する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

図9は、上記特許文献1に記載された燃料電池システムに利用される水素生成装置を示す。

【0004】

図9において、100は、水蒸気改質反応の改質触媒体101を設けた改質部、102は、改質部100の改質加熱部である。103は、変成触媒体104を納めた変成部である。105は、CO選択酸化触媒体106を納めた浄化部である。107は原料供給部、108は水供給部で、ともに改質触媒体101にそれぞれ原料および水を供給し、水蒸気改質反応により水素を含む改質ガスを生成する。109も水供給部で、変成部103において、水と改質ガス中の一酸化炭素をシフト反応させるための水を変成触媒体104に供給する。また、原料供給部107は、改質加熱部102のバーナーに燃焼用原料として、流量制御弁110を介して原料を供給する。111は、改質加熱部102のバーナーに燃焼用空気を送る燃焼ファンである。112は、改質部100から排出されるガスを変成部103に供給するガス通気経路である。113は、変成部103内に設けた変成部加熱手段としてのヒーターで、改質部100から供給されるガスと変成触媒体104を加熱する。114は、浄化部105内に設けた浄化部加熱手段としてのヒーターで、変成部103から供給されるガスとCO選択酸化触媒体106を加熱する。115、116、117はそれぞれ、改質部100、変成部103、浄化部105の触媒体周辺のガス温度を測定する改質部温度検知手段、変成部温度検知手段、浄化部温度検知手段である。改質部100、変成部103、浄化部105を併せて、水素生成装置118とする。

【特許文献1】特開2001-354404号公報（第2-10頁、第1図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記従来の技術では、水素生成装置118の改質部100に水蒸気改質のための水分が過剰に供給された場合、変成部103に水と一酸化炭素をシフト反応させるための水供給が過剰になされた場合、また、起動と停止の頻繁な繰り返しで加熱と冷却が繰り返され、改質部100、変成部103、浄化部105内に過剰な水蒸気または凝縮された水分が滞る場合などにおいて、改質触媒、変成触媒、CO選択酸化触媒に水分が凝縮し、触媒の活性が低下してしまうことがあった。また、触媒の活性が低下したまま起動、発電を継続すれば、変成部103、浄化部105において、十分な一酸化炭素の除去ができず、除去できなかった一酸化炭素による燃料電池の被毒が発生し、発電出力低下、さらには、システムの異常停止に至るといった課題を有していた。

【0006】

本発明は、上記従来の課題を解決し、水素生成装置の改質部、変成部、および浄化部の少なくともいずれか一つにおける水蒸気過多による触媒活性の低下を簡単な方法で検知し、改質部、変成部および浄化部の少なくともいずれか一つに過剰に供給された水分を適正

な値になるまで除去することにより、改質部、変成部、浄化部の触媒活性を回復させ、触媒寿命改善を行うとともに、水素生成装置、さらには燃料電池システムの寿命、信頼性向上を行うことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、本発明の水素生成装置は、原料と水とから改質ガスを生成する改質部と、前記改質部に水を供給する水供給部と、前記改質部に原料を供給する原料供給部と、前記改質部を加熱する加熱部と、前記加熱部の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、前記改質ガス中の一酸化炭素と水とをシフト反応させる変成部と、前記変成部からのガス中の一酸化炭素を酸素で選択酸化する浄化部と、制御手段とを備え、前記制御手段は、前記変成部がシフト反応温度域に達してから浄化部が選択酸化反応温度域に達するまでの所定の時間帯において、前記燃焼検知部から入力された燃焼状態検知信号が、失火レベルになる頻度が所定値以上の場合に、前記変成部または浄化部の水分を減少させるよう制御することを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明の水素生成装置によれば、改質部または変成部に過剰に供給された水分を変成部または浄化部の過剰水除去手段により除去することで、変成部または浄化部の触媒活性の回復および触媒寿命改善が行え、水素生成装置、さらには、これを用いる燃料電池システムの長寿命化が可能となり、信頼性が著しく向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

【0010】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1における燃料電池システムのブロック構成図である。図1において、図9で示した従来の燃料電池システムと同じ機能を有するものについては、同一符号を付与しており、それらの機能の詳細は、図9のものに準ずるものとして説明を省略する。

【0011】

201はプロアファン等の酸化剤供給手段、202は供給空気を加湿する酸化剤加湿器である。203は燃料電池で、水素生成装置118から供給される水素ガスと、酸化剤供給手段201からの酸化剤ガスで発電を行う。

【0012】

水素生成装置118からの水素ガスは切替弁204を経て燃料電池203の燃料極に供給され、燃料極と接する所定の流路を下流側へ向かって流れる。このとき、水素ガス中の水素が必要量だけ電極反応で消費され、残ったガスはオフガスとして改質加熱部102のバーナーに供給される。水素ガスを燃料極に供給しない場合には、水素ガスは切替弁204を経て改質加熱部102のバーナーに供給される。改質加熱部102のバーナーに供給された水素ガスまたはオフガスは燃焼ファン111から供給された空気によって燃焼され、この燃焼ガスによって改質部100を加熱する。

【0013】

205は、制御手段であり、改質部100の改質触媒体101周辺のガス温度を測定する改質部温度検知手段115、変成部103の変成触媒体104周辺のガス温度を測定する変成部温度検知手段116、浄化部105のCO選択酸化触媒体106周辺のガス温度を測定する浄化部温度検知手段117からの温度検知信号が入力され、少なくとも炭素及び水素から構成される有機化合物を含む原料を供給する原料供給部107へ原料の供給及び停止のための制御信号を出力し、さらに原料供給部107からの原料量を調節する原料調節弁206と改質加熱部102のバーナーへの燃焼用原料を調節する流量制御弁110に制御信号を出力し、またヒーター113、ヒーター114にも制御信号を出力し、変成

部103、浄化部105を加熱する。さらに、制御手段205は、切替弁204に制御信号を出力することにより切替弁204を切り替えて、水素生成装置118からの水素ガスを燃料電池203または改質加熱部102へ供給するように制御する。改質加熱部102には、改質加熱部102における燃焼状態を検知する燃焼検知部207が設けられ、燃焼状態検知信号は制御手段205へ出力されるように接続されている。燃焼検知部207は、改質加熱部102内において、燃焼の火炎の光、温度、および炎の整流作用の少なくとも一つを利用した炎電流等の物理量を電気信号に変換して燃焼状態を検知するように構成されている。

【0014】

上記構成によれば、制御手段205は、水素生成装置118の起動時に、改質部100の改質触媒体101周辺のガス温度を測定する改質部温度検知手段115、変成部103の変成触媒体104周辺のガス温度を測定する変成部温度検知手段116、浄化部105のCO選択酸化触媒体106周辺のガス温度を測定する浄化部温度検知手段117からの温度検知信号が入力され、これらの検知温度が各触媒体にとって適切な反応温度域内に入るように、原料調節弁206により原料を調節し、かつ流量制御弁110により燃焼用原料を調節して改質加熱部102のバーナーの燃焼量を調節する。また、制御手段205は、ヒーター113、ヒーター114に対しても制御信号を出力し、これらのヒーターを用いて変成部103、浄化部105を加熱することで起動時の昇温時間を短縮する。

【0015】

ここで、水素生成装置118の起動時の改質部100、変成部103、浄化部105の各部の温度上昇特性を図2に示す。

【0016】

図2の起動時間 t_0 において、制御手段205は、水素生成装置118が起動を開始すると、改質部100、変成部103、浄化部105の各部の検知温度が各触媒体にとって適切な反応温度域内に入るように、原料調節弁206により原料を調節し、かつ流量制御弁110により燃焼用原料を調節して改質加熱部102のバーナーの燃焼量を調節する。また、制御手段205は、変成部103内のヒーター113、浄化部105内のヒーター114を動作させ、変成部103、浄化部105の加熱を行う。

【0017】

水素生成装置118の改質部100に水蒸気改質のための水分が適正に供給され、変成部103の温度を安定に制御するための水供給も適正に行われた場合は、改質部100、変成部103、浄化部105内には適度な水蒸気が供給されるので、改質部100、変成部103、浄化部105の各部の検知温度は、それぞれ図2のKS、HSG、JSGに示されるような温度上昇特性となる。

【0018】

改質部100、変成部103、浄化部105の各部の検知温度が各触媒体にとって適切な反応温度として予め設定された触媒反応設定温度（図2のTKs（約600～700℃）、THs（約200～400℃）、TJs（約100～300℃））に到達するのは、起動開始（ t_0 ）からそれぞれ、 t_1 、 t_2 、 t_3 になった時間であり、概ね $t_1=20\sim30$ 分、 $t_2=30\sim40$ 分、 $t_3=40\sim50$ 分であった。

【0019】

また、図3に水素生成装置118の起動時の改質部100の温度、燃焼検知部207に温度検知手段を使用した場合の燃焼検知部温度（TF）、燃焼検知部207に炎電流検知手段を使用した場合の炎電流（FR）の関係を示す。

【0020】

燃焼検知部温度（TF）は、改質加熱部102の燃焼開始後、改質部100の温度上昇特性（KS）と同様に、TFGで示されるような温度上昇特性を示す。また、原料に都市ガス等を使用し、燃焼検知部207に炎電流検知手段を使用した場合には、炎電流（FR）が改質加熱部102の燃焼開始後、すぐにメタン成分による火炎のイオン濃度が高くなり、大きな炎電流が流れる。改質部温度の上昇とともに、改質部100での改質反応によ

り水素ガスに転化し、浄化部105あるいは燃料電池203から改質加熱部102に供給されるガス中のメタン濃度は小さくなるため、改質加熱部102中の炎のイオン化傾向が低減してくる(t1前後付近)。このため、改質反応温度付近では、炎電流が次第に減少してくるが、概ね正常運転時の炎電流の下限値レベル(FR1)を下回らずにその後、発電に伴う燃焼量の増加とともに、原料の増加により炎電流も増加していく特性(FRG)を示す。つまり、原料が一定であれば、改質反応温度付近での転化率に応じて炎電流が減少するが、原料が増加してくると、単位体積当たりの炎のイオン化レベルも上昇し、炎電流検知手段に流れる炎電流も増加する。

【0021】

しかし、水素生成装置118の改質部100や変成部103に水が過剰に供給された場合、また、起動と停止の頻繁な繰り返しで加熱と冷却が繰り返され、改質部100、変成部103、浄化部105内に過剰な水蒸気または凝縮された水分が滞ってしまった場合は、例えば、図4の改質部温度検知手段115からの検知温度はKSN、燃焼検知部207の温度はTFNのような温度上昇特性となる。

【0022】

また、炎電流検知手段による炎電流は、FRNのような特性となる。すなわち、改質部温度検知手段115からの検知温度の温度上昇特性KSNは、起動直後は浄化部105から排出されるガスを燃料電池203の燃料極に供給しないので、このガスは切替弁204を経て直接、改質加熱部102のバーナーに供給される。このとき、水素生成装置内に滞ってしまった過剰な水蒸気または凝縮された水分は、すぐに水蒸気の気体としてこのガスに混入して改質加熱部102のバーナーに供給されることはないので、正常時の温度上昇特性と概ね変わらないが、起動時間経過と共に、改質加熱部102の燃焼熱による原料ガスの加熱により、滞ってしまった過剰な水蒸気または凝縮された水分は次第に水蒸気の気体としてこのガスに混入してくるため、改質加熱部102のバーナーに徐々に供給される(t2～t3付近)。このとき、次第に水蒸気分が増加するため、燃焼が不安定になり、燃焼検知部温度TFNは、変成部103の温度が上昇してくるt2付近より浄化部105の温度が上昇してくるt3付近にかけて、過剰な水蒸気による温度変動現象(GX)が多発する。また、炎電流(FR)はFRNのような特性となり、t2～t3にかけて同様に過剰な水蒸気による炎電流変動現象(JX)が多発する。

【0023】

この温度変動現象(GX)および炎電流変動現象(JX)の発生により、燃焼検知部温度TFNが正常時の下限値レベル(TF1)を下回り、さらには異常時の下限値レベル(TF1m)をも下回る。また、炎電流についても同様に正常時の下限値レベル(FR1)を下回り、異常時の下限値レベル(FR1m)をも下回る。場合によっては、失火に至る場合もある。

【0024】

このとき、制御手段205は、燃焼検知部温度の過剰な水蒸気による温度変動現象(GX)または炎電流検知手段による炎電流変動現象(JX)、すなわち、変成部103の温度が上昇してくるt2付近から浄化部105の温度が上昇してくるt3付近にかけて、燃焼検知部温度の異常時の下限値レベル(TF1m)または炎電流の異常時の下限値レベル(FR1m)を下回る現象が頻発すると、変成部103または浄化部105が水濡れまたは水溜まりであると判定する。

【0025】

図5は、起動時における制御手段205の動作フローチャートを示す。

【0026】

起動動作が始まると、まず、改質加熱部102の加熱(燃焼)を開始する(S1)。そして、制御手段205は、起動シーケンスに従って、原料量(G)、燃焼ファン出力量(F)、改質水水量(GK)、変成水水量(QH)を制御する(S2)。燃焼検知部207からの燃焼状態検知信号が、制御手段205に入力(S3)され、燃焼状態検知信号が異常時の下限値レベル、すなわち失火レベル(TF1m、FR1m)以下か否かを判定(S

4) し、失火レベル (TF 1 m、FR 1 m) 以下が所定時間当たり、所定回数以上発生したか否かをさらに判定 (S 5) し、温度変動現象 (GX) または炎電流変動現象 (JX) が起こる起動時間帯、すなわち、変成部 103 の温度が上昇してくる t 2 付近より浄化部 105 の温度が上昇してくる t 3 付近にかけて、燃烧状態検知信号が失火レベル (TF 1 m、FR 1 m) を下回る現象が頻発するので、所定時間当たり、所定回数以上の失火レベル検知により、変成部 103 または浄化部 105 が水濡れまたは水溜まりであると判定 (S 6) し、t 2 から t 3 にかけての時間帯以外で失火レベル以下であった場合や所定時間当たりの失火頻度 (1 回の失火を含む) が上記所定回数よりも少ない場合は、原料不足または燃烧用空気不足による失火 (S 7) として区別する。なお、これらの失火要因の判別は、原料ガス流量計、燃烧ファン回転数または燃烧空気流量計などで検出された値と、設定目標値との間の比較により判定することで区別できます。

【0027】

また、図 2 において、変成部温度検知手段 116 で検知された変成部 103 の温度上昇特性 (HSN)、浄化部温度検知手段 117 で検知された浄化部 105 の温度上昇特性 (JSN) はそれぞれ、変成部 103、浄化部 105 内に過剰な水蒸気または凝縮された水分が滞ってしまった影響で、温度上昇速度が遅くなり、変成部または浄化部が水供給過剰による水濡れまたは水溜まりがない場合の温度上昇特性を示す。

【0028】

上記の場合、変成部温度及び浄化部温度は、正常時に触媒反応に適切な設定温度に到達する時間 (図 2 において変成部 103 の場合は t 2、浄化部 105 の場合は t 3) 内に、それぞれ触媒反応に適切な反応温度域の下限値レベル (図 2 において変成部 103 の場合は THs 1、浄化部 105 の場合は TJs 1) 以上に到達できなくなってしまう。

【0029】

ここで、各触媒体の適切な反応温度として予め設定された触媒反応設定温度 (図 2 の TKs (約 600~700℃)、THs (約 200~400℃)、TJs (約 100~300℃)) に対して、各触媒体の反応温度域の上下限温度値 (図 2 において変成部 103 の場合は THsh、THs 1、浄化部 105 の場合は TJsh、TJs 1) との温度差をそれぞれ、 ΔTHh 、 ΔTHl 、 ΔTJh 、 ΔTJl としている。

【0030】

ここで、制御手段 205 は、変成部 103 または浄化部 105 が水濡れまたは水溜まりであると判定し、原料供給部 107 からの原料供給量および水供給部 108 からの水供給量を、変成部温度または浄化部温度が上記の触媒反応設定温度を越えるまで、改質部 100 において炭素析出しない程度 (スチーム/カーボン比: S/C が約 2.0 以上) の量まで低減させる。そして、変成部 103、浄化部 105 の各部の検知温度が触媒反応設定温度 (図 2 の THs、TJs) を越える時間、つまりは各々が図 2 中の tHN、tJN になった時間で原料供給部 107 からの原料供給量および水供給部 108 からの水供給量を正常時の量まで増加させる。

【0031】

従って、改質部または変成部に過剰に供給された水分を迅速かつ的確に除去することで、変成部、浄化部の触媒活性の回復ができる。また、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素による燃料電池の被毒も防止できる。

【0032】

なお、本実施の形態では、燃料電池 203 の電極反応で消費され、残ったオフガスを改質加熱部 102 のバーナーに供給する配管経路にオフガス中の水分を凝縮させるオートドレンや凝縮器を具備しない構成を示したが、これらを具備した構成でも、改質部、変成部、浄化部内に滞ってしまった過剰な水蒸気または凝縮された水分の除去能力を超えた場合等において、上述の本発明の起動方法を実施することで同様の効果を有することは言うまでもない。

【0033】

(実施の形態 2)

図6は、本発明の実施の形態2の燃料電池システムのブロック構成図である。図6において、図1で示した実施の形態1の燃料電池システムと同じ機能を有するものについては、同一符号を付与しており、それらの機能の詳細は、図1のものに準ずるものとして説明を省略する。

【0034】

本実施の形態の構成については、上述の実施の形態1とほぼ同様であり、相違点は、変成部103に溜まった過剰供給水を排出する過剰供給水排出部としての変成過剰水排水弁300と、浄化部105に溜まった過剰供給水を排出する過剰供給水排出部としての浄化過剰水排水弁301を備え、これらの排水弁が、制御手段205によって制御されるように構成されていることである。なお、変成過剰水排水弁300、浄化過剰水排水弁301は、電磁弁等により構成されている。

【0035】

次に、本実施の形態2における燃料電池システムの動作、およびその作用について説明する。

【0036】

実施の形態1と同様に、水素生成装置118の改質部100に水蒸気改質のための水分が適正に供給され、変成部103の温度を安定に制御するための水供給も適正に供給された場合は、改質部100、変成部103、浄化部105内には適度な水蒸気が供給されるので、改質部100、変成部103、浄化部105の各部の検知温度は、それぞれ図2のKS、HSG、JSGで示される温度上昇特性となる。

【0037】

しかし、水素生成装置118の改質部100や変成部103に水が過剰に供給された場合、また、起動と停止の頻繁な繰り返しで加熱と冷却が繰り返され、改質部100、変成部103、浄化部105内に過剰な水蒸気または凝縮された水分が滞ってしまった場合は、例えば、図4の改質部温度検知手段115からの検知温度はKSN、燃焼検知部207の温度はTFNのような温度上昇特性となる。また、炎電流検知手段による炎電流は、FRNのような特性となる。また、図2の変成部温度検知手段116で検知される変成部温度はHSN、浄化部温度検知手段117で検知される浄化部温度はJSNで示されるような温度上昇特性となる。

【0038】

このとき、制御手段205は、燃焼検知部温度の過剰な水蒸気による温度変動現象(GX)または炎電流検知手段による炎電流変動現象(JX)、すなわち、変成部103の温度が上昇してくるt2付近から浄化部105の温度が上昇してくるt3付近にかけて、燃焼検知部温度の異常時の下限値レベル(TFlm)または炎電流の異常時の下限値レベル(FRlm)を下回る現象が頻発すると、変成部103または浄化部105が水濡れまたは水溜まりであると判定する。

【0039】

また、図5の起動時における制御手段205の動作フローチャートで示されるように、温度変動現象(GX)または炎電流変動現象(JX)、すなわち、変成部103の温度が上昇してくるt2付近から浄化部105の温度が上昇してくるt3付近にかけて、燃焼状態検知信号が失火レベル(TF1m、FR1m)を下回る現象が頻発し、この燃焼状態検知信号が失火レベル(TF1m、FR1m)以下になるのが所定時間当たり、所定回数以上であると判定されれば(S5)、失火レベル検知により変成部103または浄化部105が水濡れまたは水溜まりであると判定する(S6)が、t2からt3にかけての時間帯以外で失火レベル以下であった場合や所定時間当たりの失火頻度(1回の失火を含む)が上記所定回数より少ない場合は、原料不足または燃焼用空気不足による失火として区別する(S7)。

【0040】

そして、制御手段205は、変成部103または浄化部105が水濡れまたは水溜まりであると判定した場合、起動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージを行う。さらに

、前記パージ処理と併せて、変成過剰水排水弁 300 と浄化過剰水排水弁 301 を開栓し、変成部 103 または浄化部 105 に溜まった過剰供給水を排出する。このとき、上記パージは、窒素ガス等の不活性ガス設備（図示せず）から、不活性ガスを変成部 103 および浄化部 105 の少なくともいずれか一方に送ると、内圧が高くなり過剰供給水を排出しやすくなり、かつ乾燥速度も早くなり、変成部 103 または浄化部 105 の水濡れまたは水溜まり状態から早期に復帰できる。

【0041】

従って、改質部または変成部に過剰に供給された水分を迅速に除去することで、変成部、浄化部の触媒活性の回復が早期にできる。また、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素による燃料電池の被毒も防止できる。

【0042】

なお、本実施の形態では、窒素ガス等の不活性ガスで変成部および浄化部の少なくともいずれか一方をパージすると、内圧が高くなり過剰供給水を排出しやすくなり、かつ乾燥速度も早くなり、水濡れまたは水溜まり状態から早期に復帰できるとしたが、過剰供給水を排出する際に、変成部および浄化部の少なくともいずれか一方を加熱したり、空気を供給する構成でも、内圧が高くなり過剰供給水を排出しやすくなるのは言うまでもない。

【0043】

（実施の形態 3）

本発明の実施の形態 3 の燃料電池システムについて図 7 を用いて説明する。本実施の形態の燃料電池システムの構成については、実施の形態 1 とほぼ同様であり、相違点は、変成部 103 に溜まった過剰供給水分を乾燥させる空気供給手段としての変成空気供給ポンプ 400 と、浄化部 105 に溜まった過剰供給水分を乾燥させる空気供給手段としての浄化空気供給ポンプ 401 を備え、これらの空気供給手段が制御手段 205 によって制御されるように構成されていることである。

【0044】

次に、本実施の形態の燃料電池システムの動作、およびその作用について説明する。

【0045】

実施の形態 1 と同様に、水素生成装置 118 の改質部 100 に水蒸気改質のための水分が適正に供給され、変成部 103 の温度を安定に制御するための水供給も適正に供給された場合は、改質部 100、変成部 103、浄化部 105 内には適度な水蒸気が供給されるので、改質部 100、変成部 103、浄化部 105 の各部の検知温度は、それぞれ図 2 の KS、HSG、JSG で示される温度上昇特性となる。

【0046】

しかし、水素生成装置 118 の改質部 100 や変成部 103 に水が過剰に供給された場合、また、起動と停止の頻繁な繰り返しで加熱と冷却が繰り返され、改質部 100、変成部 103、浄化部 105 内に過剰な水蒸気または凝縮された水分が滞ってしまった場合は、例えば、図 4 の改質部温度検知手段 115 からの検知温度は KSN、燃焼検知部 207 の温度は TFN のような温度上昇特性となる。また、炎電流検知手段による炎電流は、FRN のような特性となる。また、図 2 の変成部温度検知手段 116 で検知される変成部温度は HSN、浄化部温度検知手段 117 からの検知温度は JSN で示される温度上昇特性となる。

【0047】

このとき、制御手段 205 は、燃焼検知部温度の過剰な水蒸気による温度変動現象（GX）または炎電流検知手段による炎電流変動現象（JX）、すなわち、変成部 103 の温度が上昇してくる t2 付近から浄化部 105 の温度が上昇してくる t3 付近にかけて、燃焼検知部温度の異常時の下限値レベル（TF1m）または炎電流の異常時の下限値レベル（FR1m）を下回る現象が頻発すると、変成部 103 または浄化部 105 が水濡れまたは水溜まりであると判定する。

【0048】

また、図 5 の起動時における制御手段 205 の動作フローチャートで示されるように、

温度変動現象 (GX) または炎電流変動現象 (JX)、すなわち、変成部 103 の温度が上昇してくる t2 付近から浄化部 105 の温度が上昇してくる t3 付近にかけて、燃焼状態検知信号が失火レベル (TF1m、FR1m) を下回る現象が頻発し、この燃焼状態検知信号が失火レベル (TF1m、FR1m) 以下になるのが所定時間当たり、所定回数以上であると判定されれば (S5)、変成部 103 または浄化部 105 が水濡れまたは水溜まりであると判定し (S6)、起動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージを行う。

【0049】

さらに、上記起動停止時に、変成空気供給ポンプ 400 および浄化空気供給ポンプ 401 の少なくともいずれか一方を駆動させ、変成部 103 または浄化部 105 に溜まった過剰供給水分を乾燥・排出する。

【0050】

従って、改質部または変成部に過剰に供給された水分を除去することで、変成部、浄化部の触媒活性の回復ができる。また、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素による燃料電池の被毒も防止できる。さらに、本実施の形態においては、過剰に供給された水蒸気または凝縮された水分を空気供給することにより、直接的に気化することができ、触媒活性の回復が迅速に行える。

【0051】

(実施の形態 4)

本発明の実施の形態 4 の燃料電池システムについて図 8 を用いて説明する。本実施の形態の燃料電池システムの構成については、実施の形態 1 とほぼ同様であり、相違点は、変成部 103 に溜まった過剰供給水分を加温乾燥させる加温手段としての改質加熱部 102 の燃焼排ガス供給手段 500 と、同じく浄化部 105 に溜まった過剰供給水分を加温乾燥させる加温手段としての改質加熱部 102 の燃焼排ガス供給手段 501 とを備え、これらの加温手段が制御手段 205 によって制御されるように構成されていることである。

【0052】

次に、本実施の形態の燃料電池システムの動作、およびその作用について説明する。

【0053】

実施の形態 1 と同様に、水素生成装置 118 の改質部 100 に水蒸気改質のための水分が適正に供給され、変成部 103 の温度を安定に制御するための水供給も適正に供給された場合は、改質部 100、変成部 103、浄化部 105 内には適度な水蒸気が供給されるので、改質部 100、変成部 103、浄化部 105 の各部の検知温度は、それぞれ図 2 の KS、HSG、JSG で示される温度上昇特性となる。

【0054】

しかし、水素生成装置 118 の改質部 100 や変成部 103 に水が過剰に供給された場合、また、起動と停止の頻繁な繰り返しで加熱と冷却が繰り返され、改質部 100、変成部 103、浄化部 105 内に過剰な水蒸気または凝縮された水分が滞ってしまった場合は、例えば、図 4 の改質部温度検知手段 115 からの検知温度は KSN、燃焼検知部 207 の温度は TFN のような温度上昇特性となる。また、炎電流検知手段による炎電流は、FRN のような特性となる。また、図 2 の変成部温度検知手段 116 で検知される変成部温度は HSN、浄化部温度検知手段 117 で検知される浄化部温度は JSN で示されるような温度上昇特性となる。

【0055】

このとき、制御手段 205 は、燃焼検知部温度の過剰な水蒸気による温度変動現象 (GX) または炎電流検知手段による炎電流変動現象 (JX)、すなわち、変成部 103 の温度が上昇してくる t2 付近から浄化部 105 の温度が上昇してくる t3 付近にかけて、燃焼検知温度の異常時の下限値レベル (TF1m) または炎電流の異常時の下限値レベル (FR1m) を下回る現象が頻発し、変成部 103 または浄化部 105 が水濡れまたは水溜まりであると判定する。

【0056】

また、図 5 の起動時における制御手段 205 の動作フローチャートで示されるように、

温度変動現象 (GX) または炎電流変動現象 (JX)、すなわち、変成部 103 の温度が上昇してくる t2 付近から浄化部 105 の温度が上昇してくる t3 付近にかけて、燃焼状態検知信号が失火レベル (TF1m、FR1m) を下回る現象が頻発し、この燃焼状態検知信号が失火レベル (TF1m、FR1m) 以下になるのが所定時間当たり、所定回数以上であると判定されれば (S5)、変成部 103 または浄化部 105 が水濡れまたは水溜まりであると判定し (S6)、起動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージを行う。

【0057】

さらに、上記起動停止時に、改質加熱部 102 の変成部への燃焼排ガス供給手段 500 と改質加熱部 102 の浄化部への燃焼排ガス供給手段 501 を動作させ、変成部 103 および浄化部 105 の少なくともいずれか一方を加温し、内部に溜まった過剰供給水分を乾燥・排出する。

【0058】

従って、改質部または変成部に過剰に供給された水分を除去することで、変成部、浄化部の触媒活性の回復ができる。また、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素による燃料電池の被毒も防止できる。さらに、本実施の形態においては、燃焼排ガス供給手段 500、501 により変成部、浄化部の加温が熱伝導作用により、触媒表面だけでなく全体的に除湿でき、均一な触媒活性回復が実現できる。

【0059】

なお、上記実施の形態では、改質加熱部の変成部への燃焼排ガス供給手段と、改質加熱部の浄化部への燃焼排ガス供給手段を動作させているが、変成部 103 に溜まった過剰供給水分または浄化部 105 に溜まった過剰供給水分を加温乾燥させる加温手段であれば、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の燃料電池システムは、水素生成装置の改質部または変成部に過剰供給された水分を自動検知し、自動除去することにより、利用者に支障を与えずに燃料電池の長寿命化を実現できるという効果を有し、燃焼状態検知信号による燃焼制御装置等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】本発明の実施の形態1における燃料電池システムのブロック構成図

【図2】本発明の実施の形態1～4における燃料電池システムの起動時における改質部、変成部、および浄化部の温度上昇特性の一例を示す図

【図3】本発明の実施の形態1～4における燃料電池システムの正常時の改質部の温度上昇特性、燃焼検知部の温度上昇特性、および炎電流検知部の炎電流特性の一例を示す図

【図4】本発明の実施の形態1～4における燃料電池システムの改質部または変成部に水を過剰供給された場合の起動時における改質部、燃焼検知部の温度上昇特性、または炎電流検知部の炎電流特性の一例を示す図

【図5】本発明の実施の形態1～4における燃料電池システムの起動時における動作フローチャート

【図6】本発明の実施の形態2における燃料電池システムのブロック構成図

【図7】本発明の実施の形態3における燃料電池システムのブロック構成図

【図8】本発明の実施の形態4における燃料電池システムのブロック構成図

【図9】従来の燃料電池システムのブロック構成図

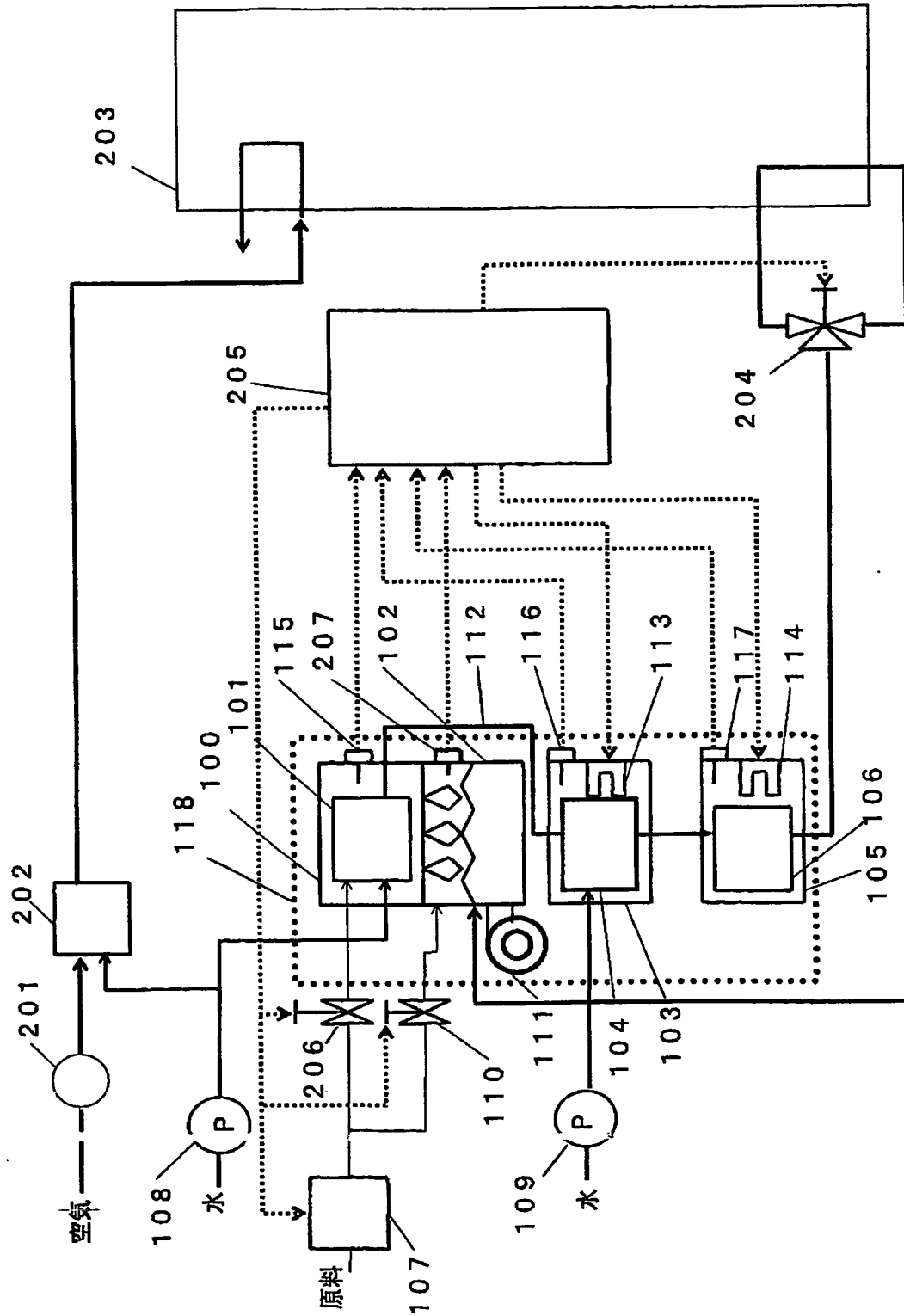
【符号の説明】

【0062】

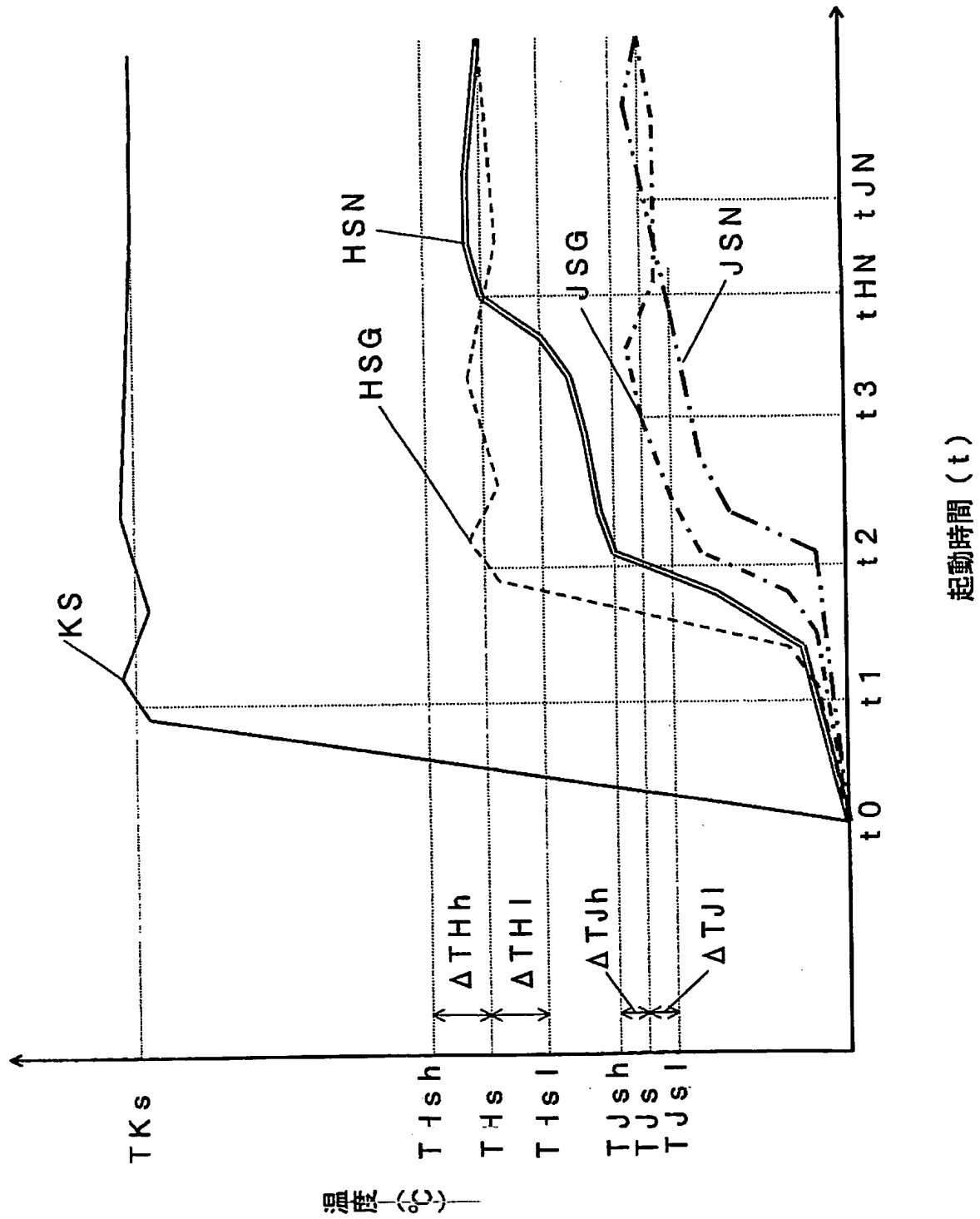
- | | |
|-----|-------|
| 100 | 改質部 |
| 101 | 改質触媒体 |
| 102 | 改質加熱部 |

1 0 3	変成部
1 0 4	変成触媒体
1 0 5	浄化部
1 0 6	C O 選択酸化触媒体
1 0 7	原料供給部
1 0 8	水供給部
1 0 9	水供給部
1 1 0	流量制御弁
1 1 1	燃焼ファン
1 1 2	ガス通気経路
1 1 3	ヒーター (変成部加熱手段)
1 1 4	ヒーター (浄化部加熱手段)
1 1 5	改質部温度検知手段
1 1 6	変成部温度検知手段
1 1 7	浄化部温度検知手段
1 1 8	水素生成装置
2 0 1	酸化剤供給手段
2 0 2	酸化剤加湿器
2 0 3	燃料電池
2 0 4	切替弁
2 0 5	制御手段
2 0 6	原料調節弁
2 0 7	燃焼検知部
3 0 0	変成過剰水排水弁
3 0 1	浄化過剰水排水弁
4 0 0	変成空気供給ポンプ
4 0 1	浄化空気供給ポンプ
5 0 0, 5 0 1	燃焼排ガス供給手段

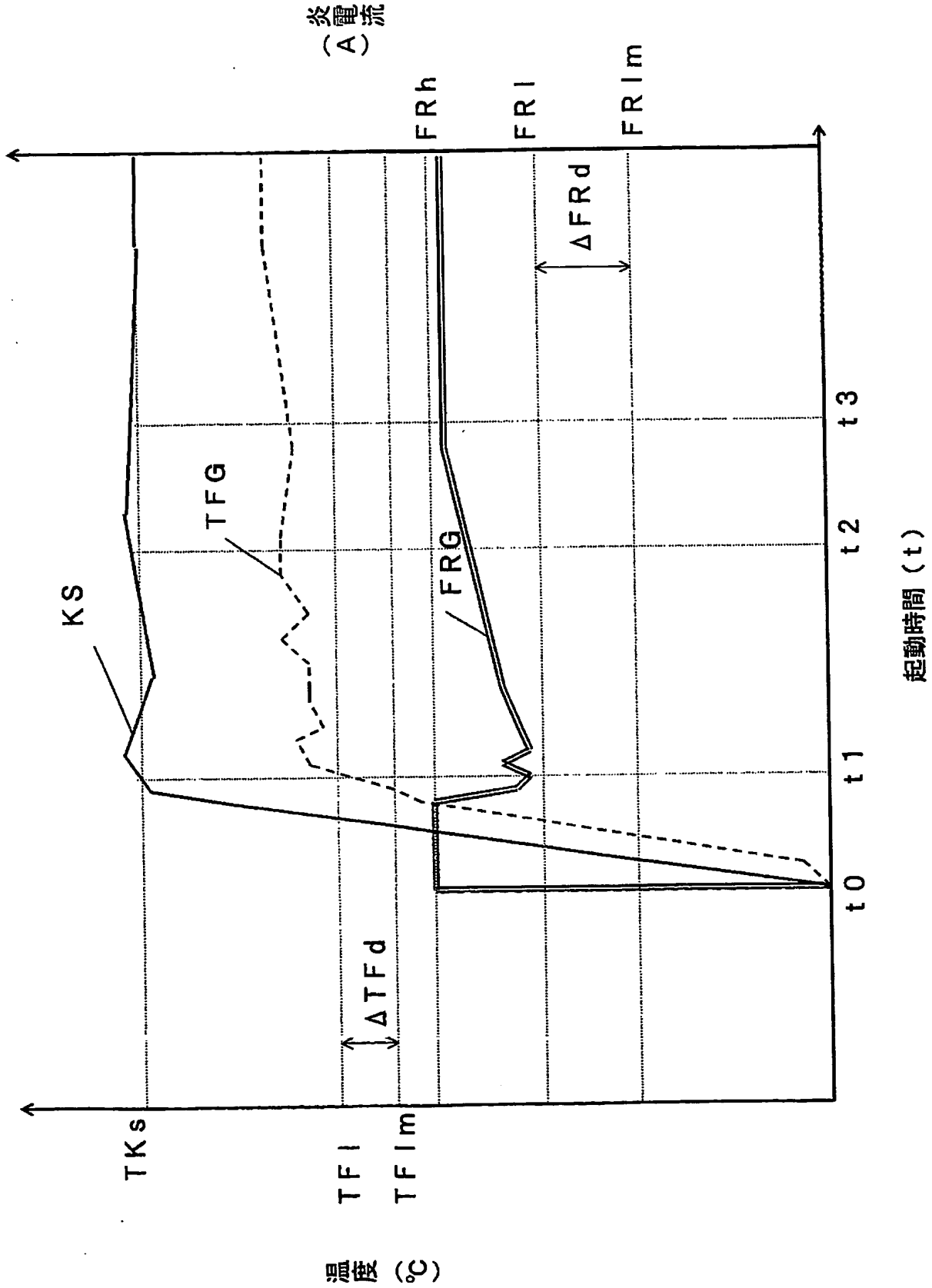
【書類名】 図面
【図 1】



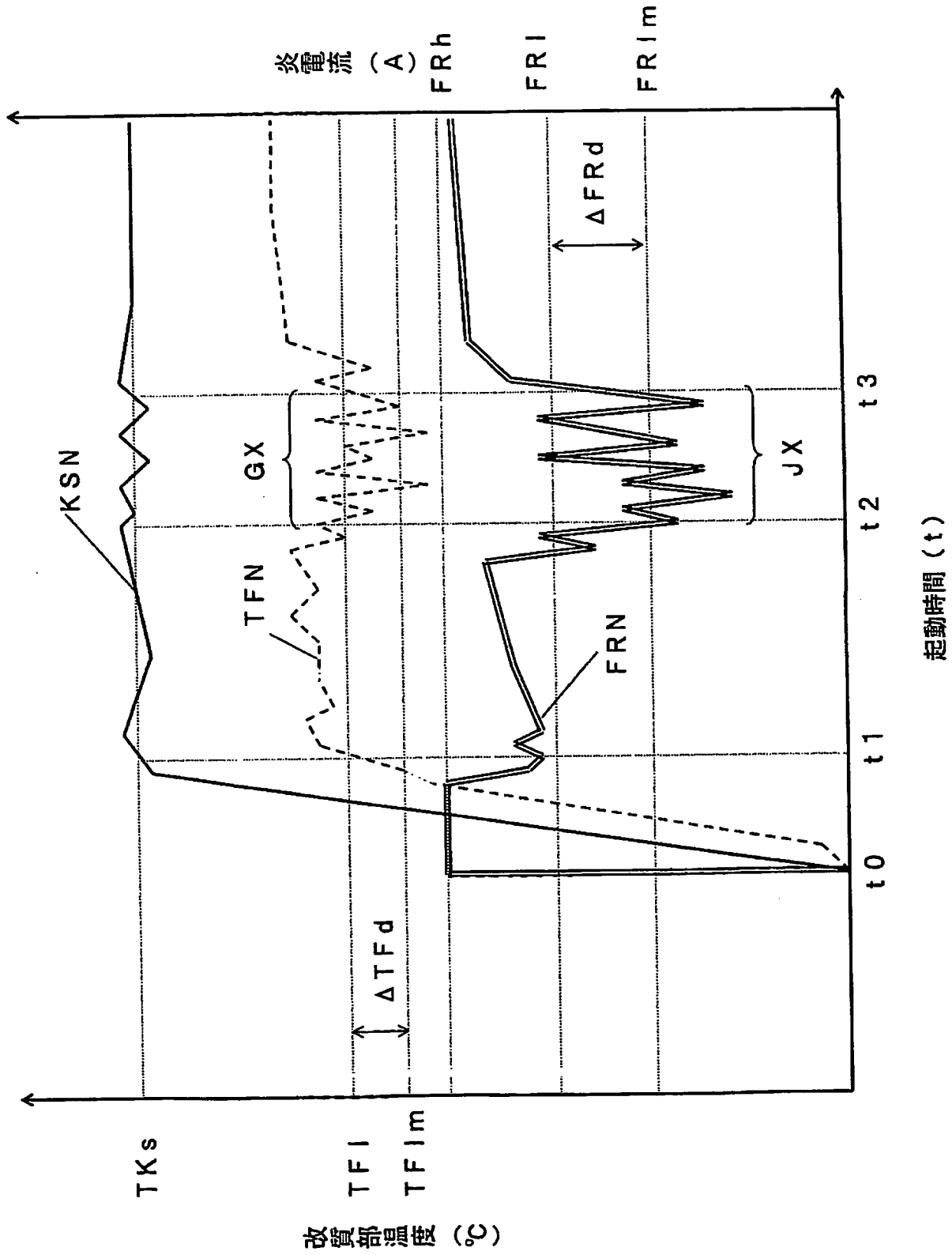
【図 2】



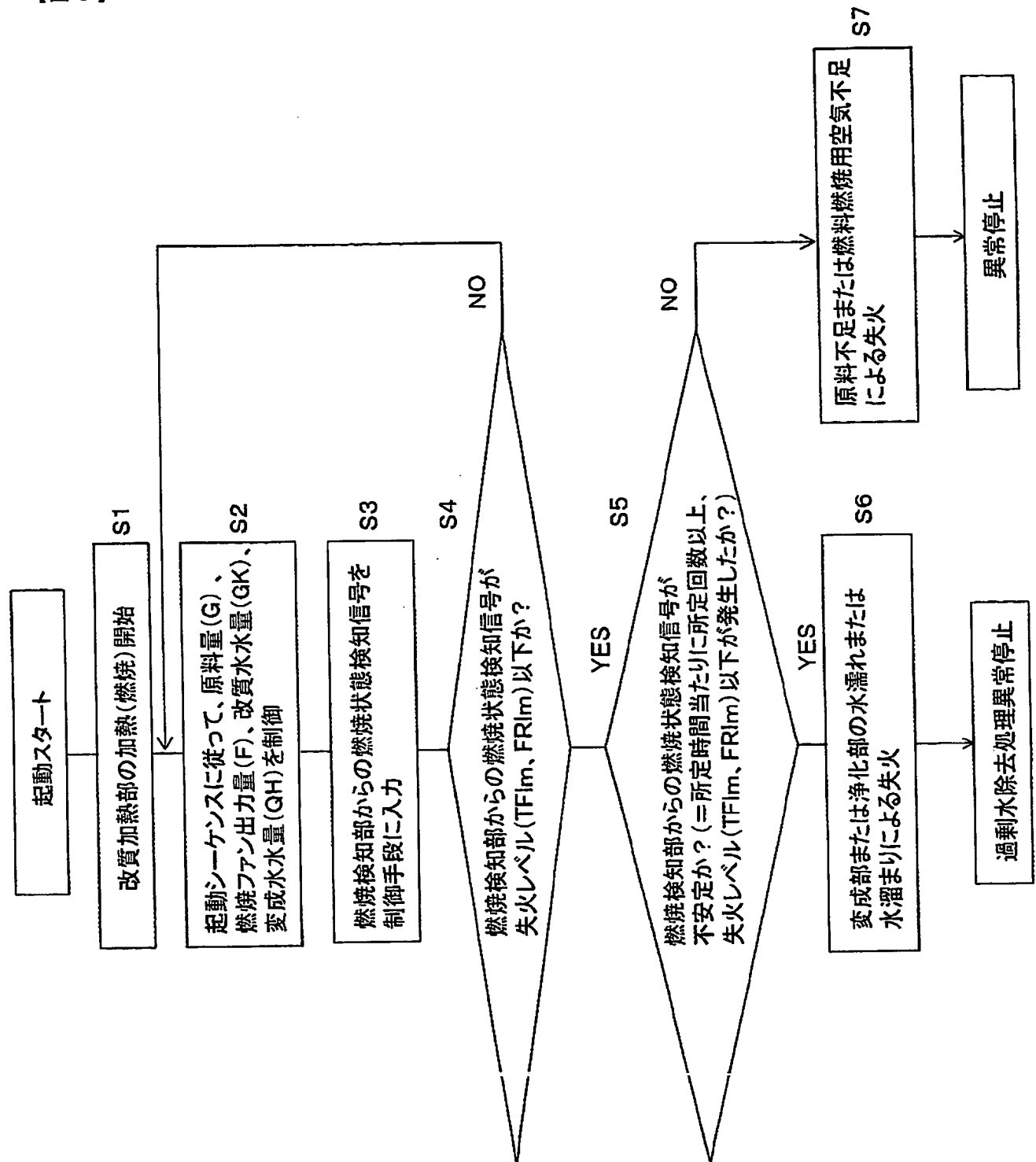
【図 3】



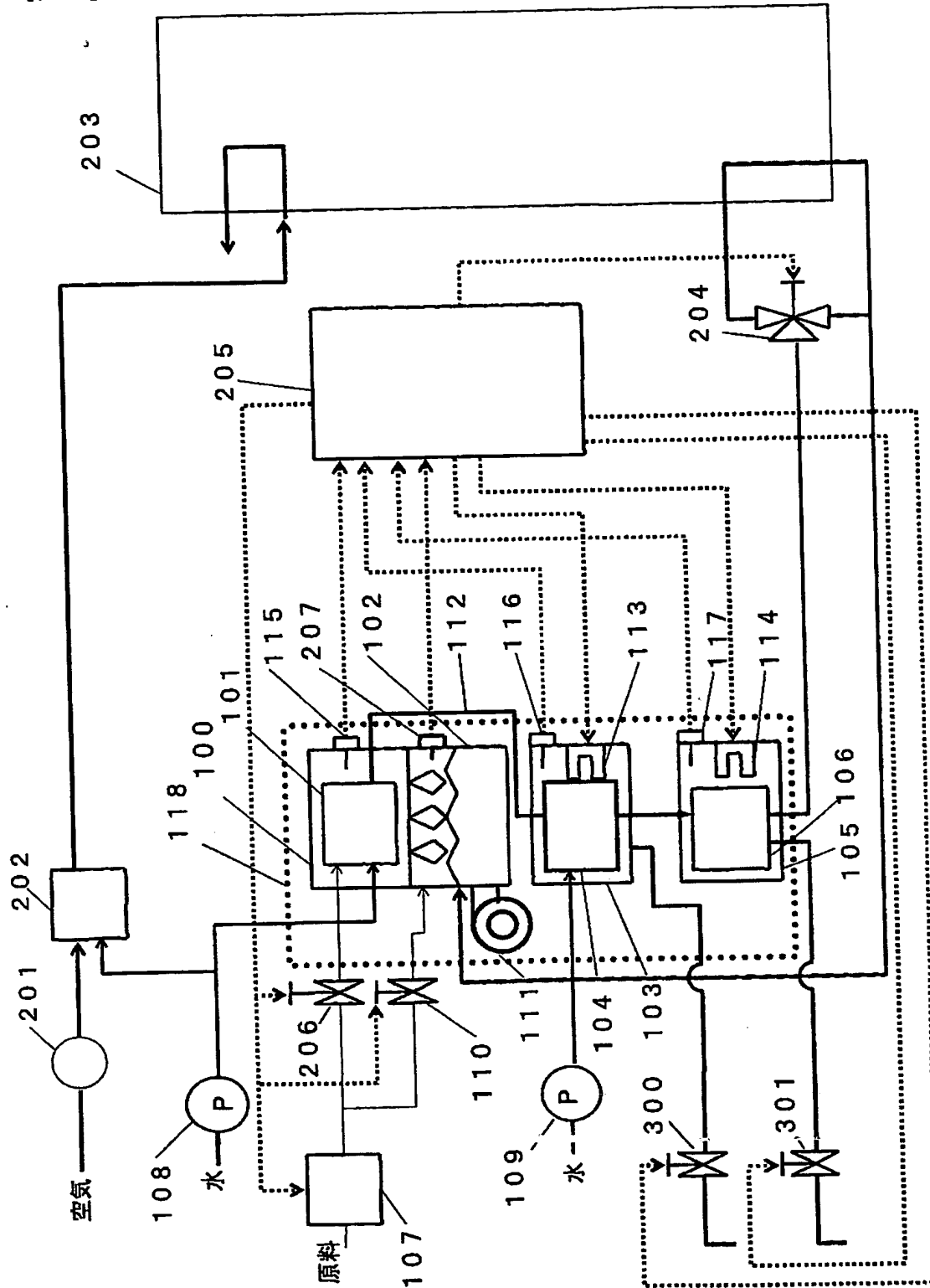
【図 4】



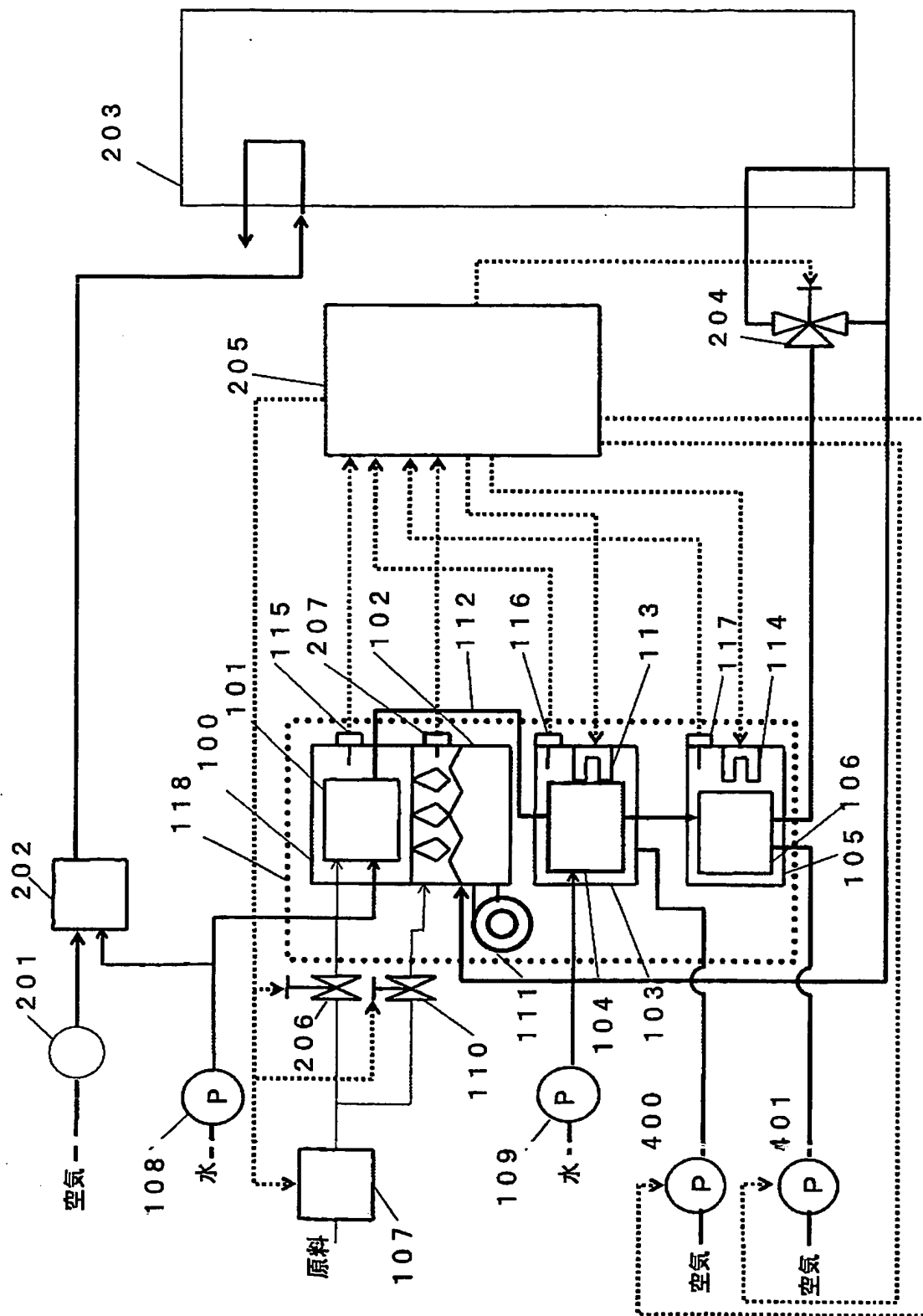
【図5】



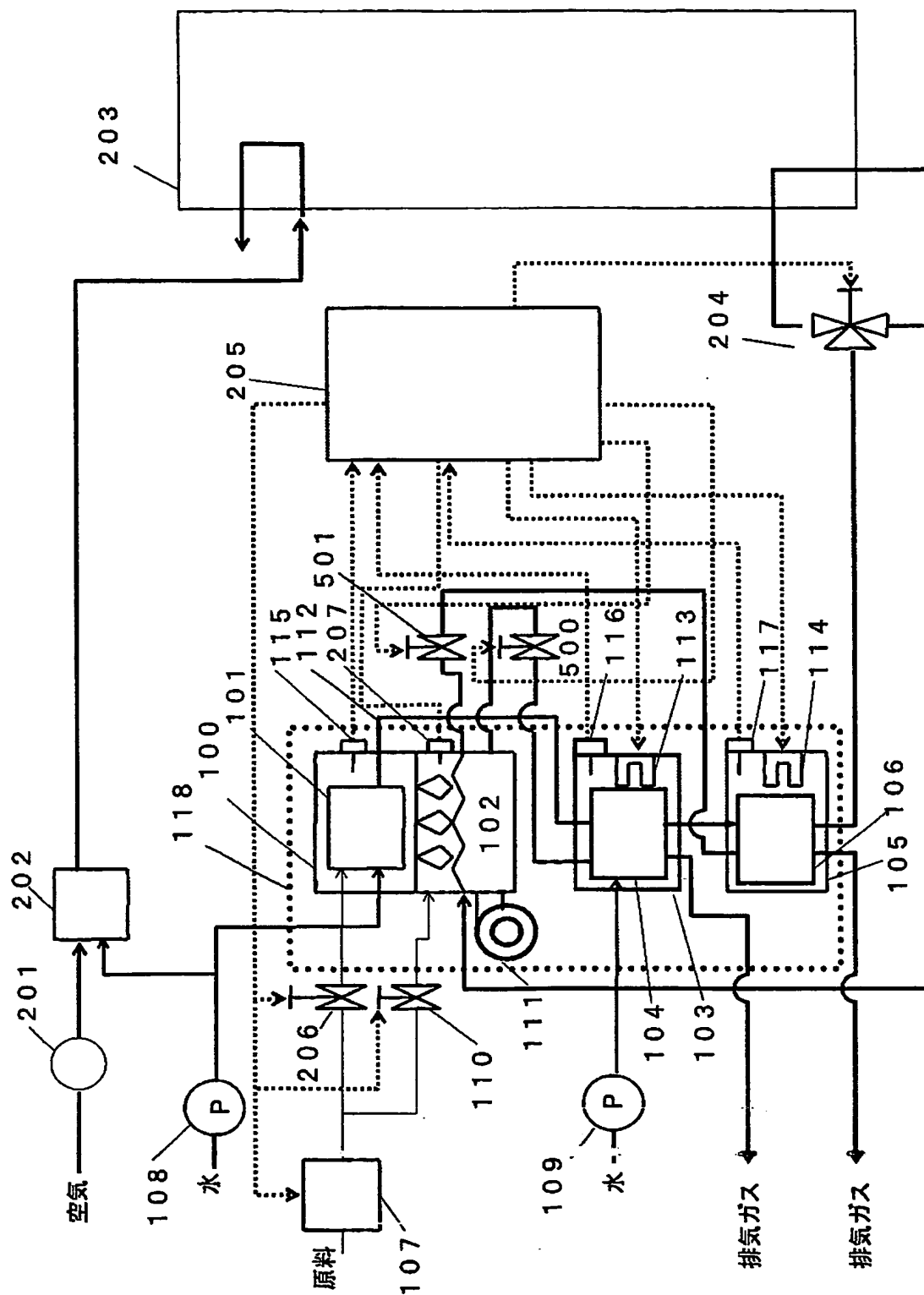
【図6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素生成装置の改質部や変成部への水供給が過剰になされた場合などにおいて、改質触媒、変成触媒、CO選択酸化触媒に水分が凝縮し、触媒の活性が低下してしまう。また、触媒の活性が低下したまま起動、発電を継続すれば、変成部、浄化部において、十分な一酸化炭素の除去ができず、一酸化炭素による燃料電池の被毒が発生し、発電出力低下、さらには、システムの異常停止に至る。

【解決手段】 装置起動時の改質部加熱部温度、変成部温度、または浄化部温度の経時変化から制御手段205が、改質部、変成部、または浄化部の水蒸気過多による触媒活性の低下を検知し、改質部、変成部、または浄化部に過剰に供給された水分を適正值になるまで除去することにより、改質部、変成部、浄化部の触媒活性を回復させ、水素生成装置、さらには燃料電池システムの寿命、信頼性を向上させる。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 4 - 2 2 6 4 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
新規登録
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
松下電器産業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000397

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-226485
Filing date: 03 August 2004 (03.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.